個公開特許公報(A)

平2-113258

®Int.Cl.5

1.07

識別配号

庁内整理番号

@公開 平成 2年(1990) 4月25日

G 03 G 5/06

356

6906-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全24頁)

公発明の名称 電子写真感光体

②特 顧 昭63-266720

②出 願 昭63(1988)10月21日

の発明者 の発明者 元 哲 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

②発明者 呉 信 哲③出願人 キャノン株式会社③代理人 弁理士 丸島 儀一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

明細

1. 発明の名称

電子写真感光体

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を 有する積層型電子写真感光体において、電荷発 生層は電荷発生物質として、

一般式(1)

(式中、R」およびR2はアルキル基、アラルキル基、芳香環基、または複素環基を示し、Ar」およびAr2は芳香環基または複素環基を示し、X」、X2、X3およびX4は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニ

トロ基、シアノ基またはトリフルオロメチル 基を示し全てが水素原子であることはない。2 は酸素原子又は硫黄原子を示す。) で示されるジスアゾ朗料を全方し、電点輸送器

で示されるジスアゾ顔料を含有し、電荷輸送層 は電荷輸送物質として、

一般式(2)

あるいは

一般式 (3)

(式中、R。およびR。はアルキル基、アラルキル基、芳香環基または複素環基を示し、R。およびR。は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、Ar。は

芳香環基または複素環基を示す。Yは単結合、 - CH2 - CH2 - または - CH = CH - を示す。) で示されるスチリル化合物を含有することを特 欲とする電子写真感光体。

(2) 電荷発生物質は

一般式 (4)

(式中、R r およびR s は水素原子、アルキル
基、アラルキル基、芳香環基、アルコキシ基、
ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基またはト
リフルオロメチル基を示し、R s およびR ro は水素原子、アルキル基、アラルキル基、芳香環基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シア
ノ基またはトリフルオロメチル基を示す。 2 1 ,

電荷発生物質としては、種々のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、多環キノン顔料、シアニン色素スクエアリック酸染料、ピリリウム塩系色素等が知られている。中でもアゾ顔料は耐光性が強い、電荷発生能力が大きい、材料合成が容易等の点から多くの構造が提唱されてきた。例えば本発明に類似のジスアゾ顔料として特開昭 56 - 116040 号公報、特開昭 57 - 182747 号公報、特開昭 58 - 49952

X₁, X₂, X₃およびX₄は一般式(1)と同じ意味を示す。)

で示されるジスアソ顔料である特許請求の範囲 第1項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは電荷発生物質を含有する電荷発生層と、電荷発生物質が発生したキャリアを受けとり、これを搬送する電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有する積層型電子写真感光体に関する。

〔従来技術〕

このような有機感光体としては、ポリーNービニルカルパゾールに代表される光導電性ポリマー及びこれと 2,4,7ートリニトロー9ーフルオレノン等のルイス酸とから形成される電荷移動錯体を主成分とする感光層を有する電子写真感光体はすでに実用化されている。しかし、この感光体は、感度および耐久性において必ずしも満足できるものではない。

号公報、特開昭58-115447号公報、特開昭59 - 7 2 4 4 8 号公報。 特開昭 5 9 - 1 5 5 8 4 8 号公報。 特開昭 58-115445 号公報、特開昭 58-115446 号公報、特開昭59-7365号公報等がすでに公知 である。ここで電荷発生物質として用いられるア ソ顔料に要求されることは (i) 熱・光に対して安 定であること、(ii)分離状態で電荷発生能を示す ものでは、分散が容易であること及び分散液の経 時変化の少ないこと、(iii)電荷発生能が温度によ り変化しないこと、(iv)繰り返し使用時において 特性の変化のないこと、(v)用いる光顔に対して 有効な分光感度域をもっていること、(vi)電荷輸 送物質が限定されないこと等があげられる。これ らの要求を高いレベルで平均的に満足することが 実用上最も重要なことである。前述の公知顔料の 中には上記要求の一部は満足するもののすべてを 高いレベルで満足するものはなかった。

一方、電荷輸送物質としては、ヒドラゾン化合物, ピラゾリン化合物, スチルベン化合物, トリアリールメタン化合物, アリールアミン化合物等

が知られている。これらの化合物に要求されることは(i)光・熱に対して安定であること、(ii)コロナ放電により発生するオゾン、NOx、硝酸等に対して安定であること、(iii)高い輸送能を示すこと、(iv) 有機溶剤結着剤との相溶性が高いこと等があげられる。

前述の公知アゾ顔料と電荷輸送物質との組合わせとしては例えば、特開昭 58-18636 号公報、特開昭 57-204551 号公報、特開昭 59-44050 号公報、特開昭 59-44051 号公報、特開昭 59-157644 号公報、特開昭 60-24549 号公報、特開昭 60-24552 号公報、特開昭 60-24552 号公報等があげられる。

これらの組合わせによる感光体は、繰返し使用時における電位変動は少ないものの、使用環境の変化による画像の劣化がみられる等、画像特性上大きな欠点を有するものが多く、実際の使用上問題となっている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、電荷発生層と電荷輸送層とを

すなわち本発明は、導電性支持体上に電荷発生 層と電荷輸送層を有する積層型電子写真感光体に おいて、電荷発生層は電荷発生物質として、 一般式 (1)

で示されるジスアソ顔料を含有し、電荷輸送層は 電荷輸送物質として、

一般式(2)

あるいは

有する機能分離型感光体において、大きな感度を 有し、しかも繰返し使用時の電位が安定に維持され、かつ使用環境(温度、温度)によらず安定し た感度と画像特性を示すことのできる電子写真感 光体を提供することである。

また、本発明の目的は、アゾ顔料の分散が容易でしかも分散液の経時変化の少ないアゾ顔料を提供することである。

また、本発明の目的は、600から700nmの領域の光源に対して、十分大きな感度を示す電子写真感光体を提供することである。

また、本発明の目的は、コロナ放電により発生するオゾン、NOx、硝酸等に対して安定な感光体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らの検討の結果、特定構造のジスアゾ 餌料を含有する電荷発生層と特定構造のスチリル 化合物を含有する電荷輸送層とを有する積層型電 子写真感光体が、前記問題点を解決し優れた電子 写真特性を示すことを見い出した。

一般式(3)

CNHR。 で示されるスチリル化合物を含有することを特徴 とする電子写真感光体である。

一般式(1)中、R」およびR2は、アルキル基・アラルキル基・芳香環基または複素環基を示し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ペンジル、フエネチル、ナフチルメチル等のアラルキル基、フェニル、ジフエニル、ナフチル、アンスリル等の芳香環基および、カルバゾール、ジベンゾフラン、ペンズイミダゾロン、ペンズチアゾール、チアゾール、ピリジン等の複素環基が挙げられる。

また、これらのアルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香環基および複素環基は例えばメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、またはメトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基、

フツ素、塩素、臭素等のハロゲン原子またはニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基等の置換基を有してもよい。Ar」およびArzは芳香環基または複素環基を示し、これらの芳香環基および複素環基の具体例は前配と同じである。また、これらの芳香環基、複素環基は置換基を有してもよく、例えば前途のような、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはシアノ基等が挙げられる。

X 1 , X 2 , X 3 および X 4 は水素原子、メチル, エチル, プロピル等のアルキル基、メトキシ, エトキシ, プロポキシ等のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を示し、全てが水素原子であることはない。

2 は酸素原子又は硫黄原子を示す。

一般式(2)および一般式(3)中、R。およびR。は、アルキル基、アラルキル基、芳香環基または複素環基を示し、具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フエネチル、ナフチルメチル等のアラルキル基、フエニル、ジフエニル、ナフチル、アンスリル等の芳

のアルコキシ基、フツ素、塩素、臭素等のハロゲ ン原子またはニトロ基などが挙げられる。

一般式(3)中、Yは単結合、-CH₂CH₂-または-CH=CH-を示す。

さらに前記電荷発生物質の中でも一般式(4)で示される構造のジスアゾ顔料は電子写真特性上特に優れるものである。

一般式 (4)

一般式(4)中、R n およびR a は水素原子、メ チル,エチル,プロピル等のアルキル基、ペンジル, フエネチル,ナフチルメチル等のアラルキル基、 フエニル,ナフチル,アンスラニル等の芳香環基、 メトキシ,エトキシ,プロポキシ等のアルコキシ 香環基またはピリジル、キノリル、チエニル、フリル等の複素環基を示す。またこれらのアルキル甚、芳香環基および複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばメチル、エチル、プロピル等のアルコキシ基、トキシ、エトキシ、ブロポキシ等のアルコキシ基、フツ素、塩素、臭素等のハロゲン原子またはニトロ基等が挙げられる。

R s および R s は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。アルキル基およびアルコキシ基の具体例は前記と同じである。またアルキル基およびアルコキシ基は前記のような置換基を有していてもよい。

Arsは芳香環基または複素環基を示し、具体的には、フェニル、ナフチル等の芳香環基またはピリジル、キノリル、チェニル、フリル等の複葉環基を示す。芳香環基および復素環基は置換基を有していてもよい。このArsが有してもよい値換基をしていてもよい。このArsが有してもよい値換るとしては、例えばメチル、エチル、プロポキシ

基、フツ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、ニト ロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基を示す。

R。およびRnは水素原子、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基、ペンジル、フエネチル、ナフチルメチル等のアラルキル基、フエニル、ナフチル、アンスラニル等の芳香環基、メトキシ、ブロポキシ等のアルコキシ基、フツ素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基またはトリフルオロメチル基を示し、Rn、Rn、Rn、およびアルコキシ基は置換基を有していてもよく、およびアルコキシ基は置換基を有していてもよく、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基、フツ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基またはトリフルオロメチル基等がある。

Z. X₁, X₂, X₃ および X₄ は一般式 (1) と同じ意味を示す。

以下に本発明に用いられる電荷発生物質と電荷輸送物質の代表例を挙げる。 電荷発生物質

$$G-1$$

G - 33

G-74

OC 2 H 5

HNOC OH OC 2 H 5

N=N - CH=C - HO CONH - C

G-76

G-79

C-80

CH 3

G-83

CH 3

CH 3

CH 3

CH 3

CH 3

CH 4

CH 10

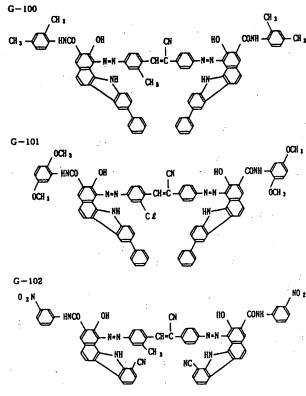
CONH

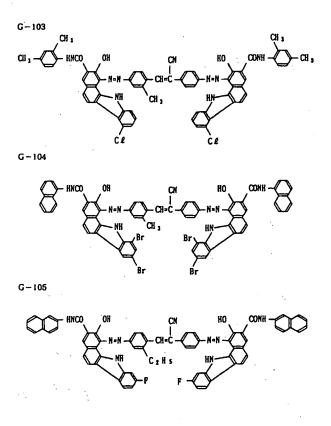
N=N

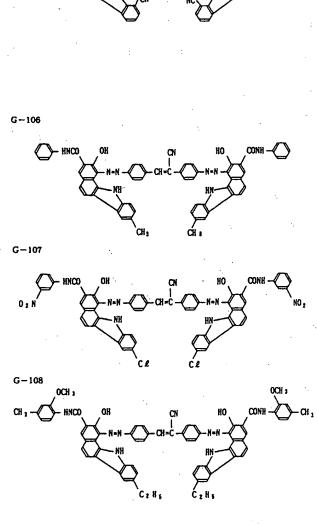
N=N

NH

HN







G = 133

T-2

C & CN HO CONB —

CH 3

CH 4

CH 5

C 2 H 5 N - CH CH CH

CH 3 N - CH - CH

T-7 CH 2 N - CH 5

T-8

C 2 H 6 NO 2 — CH

特開平2-113258 (17)

			特別平	2-113258
T-15	N — CH OCH 9	T-20	CH 3 - N - C	H-O
T-16	C & -ON-O- CH-	T-21	C 2 H 8 N — S	сн
T-17	C 2 H 8 -	T-22	CH 3 O - N - N	СН
T-18	C 2 H 6 - O N - O - CH	T-23	CH s	сн
T-19	CH , O — N — CH — CH	T-24	C ₂ H ₅ N	сн
T-25	© N — СН — СН	Т-30	C 2 H 8 NO	2 CH -
T-26	n-C ₃ H ₇ N-O-CH	T-31	O- CH 2 N-O- 6	CH-O
T-27	C ₂ H ₈ N-O-CH-CH	T-32	C 2 H 5 N	СН-
T-28	O-CH2N-CH	T-33	C 2 H 6 N — — —	сн
T-29	C ₂ H ₈ O-CH ₂ N-O-CH	T-34	n-C 4 H 9 N - O-	сн

特閒平2-113258 (18)

т35	CH 3 0 - CH -	T-40	CH 3 - CH - CH - CH
T-36	© N — CH— CH—	T-41	CH : 0 - CH - CH - CH
T-37	OC 2 H s O	T-42	CH 3
T-38	CH 3 0 - N - CH - CH	T-43	C & -ON -O- CH
T-39	CH 3 - N - CH - CH	T-44	CH , OCH ,
T-45	C , H , O N - O - CH	T-50	ON CH
T-46	C ₂ H ₈ N CH	T-61	CH 3 - O CH
T-47	ON CH	T-52	CH 2 CH 2 CH
T-48	CH , N CH CH	T-63	©— сн-
T-49	C 2 H 6 - N - S - CH - CH	T-64	C 2 H 5 N — CH = C

以下に本発明の電子写真感光体を図面を用いて説明する。

第1図は本発明の電子写真感光体の層構成を模式 的に表わした図である。

一般式(1)で示されるジスアソ顔料を含有する電荷発生層 2 は、十分な吸光度を得るために、できる限り多くの前述の光導電性を示す化合物を含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短くするために薄膜層、例えば 5 μ m 以下、 好ましくは0.01 μ m ~ 1 μ m の膜厚をもつ薄膜層とすることが好ましい。

電荷発生層 2 は、前述のジスアゾ顔料を適当なバインダーに分散させ、これを支持体の上に塗塗工することによって形成でき、また真空 蒸着装置によって形成することによって形成する際にはきる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用いるのでき、またポリーNービニルカルバソールとはいてき、またポリーNービニルカルバンとの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましく

は、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量 %以下、好ましくは40重量 %以下が適している。

これらの樹脂を溶解する溶剤は、樹脂の種類によって異なり、また下述の電荷輸送層や下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。 具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N・N・ジメチルホルムアミド、N・N・ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモ ノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル, 酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化 メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリ クロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素 類あるいはペンゼン、トルエン、キシレン、リグ ロイン、モノクロルペンゼン、ジクロルペンゼン などの芳香族類などを用いることができる。

整工は、浸漬コーテイング法、スプレーコーテイング法、マイヤーバーコーテイング法、ブレードコーテイング法などのコーテイング法を用いて行うことができる。乾燥は室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃~200℃の温度で5分~2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行うことができる。

電荷輸送層3は、前述の電荷発生層2と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層3は、電荷発生層2の上に積層されているのが好ましいが、電

導電性支持体 1 と感光層 4 の中間に、パリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレンーアクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン 6、ナイロン 6 1 0、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイ

荷輸送層3は電荷発生層2の下に積層されていても よい。

電荷輸送層3は前述の電荷輸送を適当なる。
ンダーと共に溶解とできる樹脂できる樹脂できる材料を使用できる樹脂を表現である。
フリル樹脂、ポリスチレン、カリー、オリスチレンがカースチレンが、カースチレンが、カースチレンが、カースチレンが、カースチレンが、カースチレンが、カーステンコポリマー、オリスルボン、カリビニルホンで、カーにニルカルバゾールが、カーにニルカルバゾールが、カーにエルカルが、カーにニルカルが、カーにニルカルが、カーにニルカルが、カーにニルカルが、カーにニルカルが、カーにニルカルが、カーにエルカルが、カーにニルカルが、カーにニルカルが、カーにニルカルが、カーにエルカルが、カーによりできる。

ロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミ ニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、 $0.1~\mu$ m $\sim 5~\mu$ m 、好ましくは $0.5~\mu$ m $\sim 3~\mu$ m が適当である。

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならずレーザーブリンターやLEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版等の電子写真応用分野にも広く利用できるが特にLEDプリンターに用いることで性能を十分に発現させることができる。

(実施例)

以下本発明を実施例によって説明する。

アルミ板上に 0.1 μ m の塩化ビニルー 無水マレイン酸 - 酢酸ビニル共重合体樹脂よりなる下引履を設けた。

次に前記例示のジスアソ顔料(G-13)5gをシクロヘキサノン95mgにブチラール樹脂(ブチラール化度 63 モル %、数平均分子量 20000)2gを 溶かした液に加えサンドミルで20時間分散した。 この分散液を先に形成した下引層の上に乾燥後の 膜厚が 0.5 μ m となるようにマイヤーバーで塗布 し乾燥して電荷発生層を形成した。

次いで、前記例示のスチリル化合物(T - 39) 5g とピスフエノール 2 型ポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 30000) 5g をクロルベンゼン 70 m ℓ に溶解し、これを電荷発生層の上に乾燥後の膜厚か 22 μ m となるようにマイヤーパー塗布し乾燥して電荷輸送層を形成し感光体 No.1 を作製した。

この様にして作製した電子写真感光体を川口電機(機製)静電複写紙試験装置 Model SP-428を用いてスタテイツク方式で-5.5 KVのコロナ帯電し、暗所で1時間保持した後、照度2 Luxのハロゲンランプで露光し帯電特性を調べた。帯電特性としては表面電位(Vo)と1秒間暗減衰させた時の電位(Vo)を光に減衰するに必要な露光量(E½)を測定した。

結果を以下に示す。

いずれの環境においてもオリジナルに忠実な良好な画像が得られた。この画像は1万枚目においても画像のにじみ、ボケ等はみられず本感光体が良好な画像特性を示すことがわかった。

実施例2

実施例1のジスアゾ顔料(G-13)にかえて、ジスアゾ顔料 G-10, G-11, G-19 および G-14 をそれぞれ用いる以外は実施例1と全く同様にして感光体を作製し帯電特性と分光感度を測定した。帯電特性を第1 表に、分光感度を第3 図に示す。

第 1 表

実施例	感光体 No.	ジスアゾ顔料	V ₀ (V)	V _D (V)	E1/2 (1 ux · sec)
2	2	G-10	-720	-690	1.34
3	3	G-11	-740	-704	2.11
4	4	G-14	-700	-650	1,55
5	5	G-19	-700	-680	0.90

比較例1および2

特開昭 59 - 157644 号公報記載の下記比較ジスアゾ顔料 (1)

 $V_0 : -720V$

V p : - 700 V

E 1/2 : 0.99 & ux · sec

次に、先の静電複写紙試験装置の光源に光強度
1 μ W / c m の単色光を用い分光感度を測定した。
感度は表面電位(V p)を - 700 V とし表面電位が
- 200 V になるのに要する露光量 E Δ soov (μ J / c m)
を測定し、

$$E (V \cdot c m / \mu J) = \frac{500 (V)}{E_{\Delta 600V} (\mu J / c m)}$$

を計算し、波長に対しプロットした結果を第2図に示す。

さらに本感光体を - 5.6 K V のコロナ帯電器、露光光学系、現像機、転写帯電器、除電器光光学系およびクリーナーを備えた電子写真複写機のシリンダーに貼り付け画像特性を調べた。この複写機はシリンダーの駆動に伴い転写紙上に画像が得られる構成になっている。この複写機を用いた画像特性の評価は湿度 10% 気温 5℃、湿度 50% 気温 18℃、湿度 80% 気温 35℃の三環境にて行った。

を用いる以外は実施例1と全く同様にして感光体を作製し比較試料1とし実施例1と同様にして帯電特性を関べた。さらに下記構造の比較顕料(2)についても同様の評価を行った。

結果を第2表に示す。

笛 2 夷

比較例	比較感光体M	比較顏料加	V ₀ (V)	V _D (V)	E⅓ (lux · sec)
1	1	1	-730	-720	7.06
2	2	2	-720	-700	3.90

第1 表および第2 表より、本発明による電子写真 感光体は大きな感度を有するものであることがわ かる。

実施例6~10

6~10と全く同様にして電位変動量を測定した。結果を第4要に示す。

第 4 表

比較例	比較感光 体施	ァン翻料 Na	V ₀ (V)	V _D (V)	E½ (lux·sec)	ΔV _D (V)	ΔV _L (V)
5	3	G-13	-700	-630	1.70	-20	+15
6	4	G-10	-700	-640	2.73	20	+5
7	5	G-11	-690	-650	3.99	-30	+20
8	6	G-14	-730	-660	3.20	-5	+15
9	7	G-19	-700	-64 0	1.51	-10	+20
10	1	比較顔料1	-700	560	10.5	-90	+80
11	2	比較顔料2	-690	-500	6.25	-60	+100

第4表より本発明のジスアゾ顔料とスチリル化合物とを組合わせることで優れた特性を有する感光体を得ることができる。さらに本発明のジスアゾ顔料では、電荷輸送物質が変わっても特性の劣化

は電位の低下を扱わし、正記号は電位の上昇を表わす。

第 3 表

(PA)	感光体No.	ΔV _D (V)	ΔV _L (V)
実施例6	i	6	+5
実施例7	2	-5	0
実施例8	3	-10	+7
実施例9	4	+6	0
実施例10	5	0	+5
比較例3	比較感光体 1	-50	+60
比較例4	比較感光体2	-30	+50

第3 表より、本発明のジスアゾ顔料を用いた感光体は繰返し使用時の電位変動が少ないことがわかる。

比較例 5~11

実施例 1~5、比較例 1、2で用いたスチリル化合物(T - 39)にかえて下記構造のヒトラゾン化合物を用いる以外は実施例 1~5 と全く同様にして感光体を作製し帯電特性を測定した。また実施例

が小さく電荷輸送物質の選択の幅が広いことがわかる。

実施例11

前記例示のジスアゾ顔料(G - 45)5gをシクロヘキサノン100mℓに混合しボールミルで10分間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が0.5μmになるようにアルミ板上に塗布しキヤリア発生層を形成した。次いで前配例示電荷輸送物質 T - 6010g とピスフェノール A型ポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 28000)10gを1.2-ジクロロエタン70mℓに溶解し、この溶液を前配キャリア発生層の上に乾燥後の膜厚が18μmとなるように塗布してキヤリア輸送層を形成させ本発明の電子写真感光体を作製した。

以上のようにして得られた感光体を実施例1と同様にして電子写真特性を測定した。さらに同様の 測定を1000回繰り返して行った。さらに本実施 例で用いた分散液を1カ月放置したのち、上記と同様の方法で感光体を作製し電子写真特性を測定した。 結果は第5表に示すとおりである。

			分散液を1ヵ月放置	
	第1回目	第1000回目	第1回目	第1000回目
V o (V)	-700	-695	-700	-696
V _p (V)	680	-678	-681	-677
E½ (lux · sec)	1.9	1.9	1.9	1,9

			分散液を1ヵ月放置後					分散液を	カ月放置後
	第1回目	第1000回目	第1回目	第1000回目		第1回目	第1000回目	第1回目	第1000回目
')	-700	-695	-700	-696	V ₀ (V)	-690	-600	-600	-540
)	680	-678	-681	-677	V _D (V)	-650	-580	-590	-500
sec)	1.9	1.9	1.9	1,9	E½ (lux · sec)	2.5	2.6	4.0	4.1

比較例12

キャリア発生物質として特開昭 59-7365 号公 報記載の下記ビスアゾ顔料を用い実施例 1.1 と同様 にして比較感光体を作製した。

この比較感光体について実施例11と同様にして 湖定を行ったところ第6 表に示す結果を得た。

本発明のジスアソ顔料はその分散状態での安定性 が良く実用上すぐれた特性を示す。さらに本発明 の感光体はアゾ顔料の置換基を選択することでLED の発光波長域で高感度な電子写真感度を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は電子写真感光体の層構成を示す模式図、 第2図および第3図は実施例の分光感度を示す図で ある。

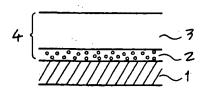
出願人

以上の結果から明らかなように比較例のキャリ ア発生物質は分散時間が短かくても特性を出すこ とはできるが分散液の経時変化が大きく実用上大 きな障害となる。本発明の電子写真感光体は分散 時間が短かくても十分な特性を出すことができ、し かも分散液の経時変化がほとんど無く実用上優れ たものである。

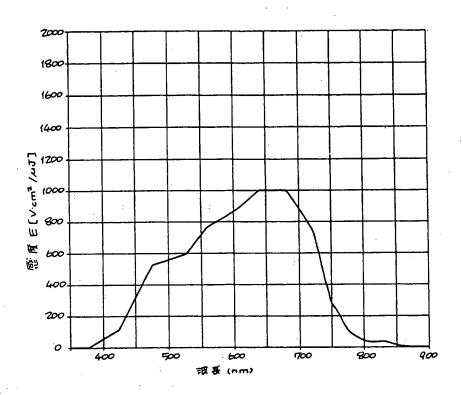
(発明の効果)

本発明によるジスアゾ顔料とスチリル化合物の 組合せによれば感光層内部に於けるキャリア発生 効率の向上、キャリア輸送効率の向上がはかられ、 結果的に高感度で耐久性とりわけ電位安定性のす ぐれた電子写真感光体を得ることができる。また

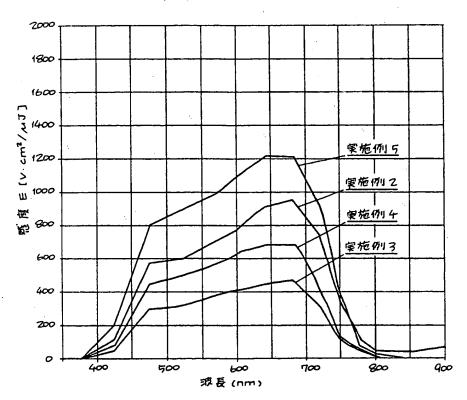


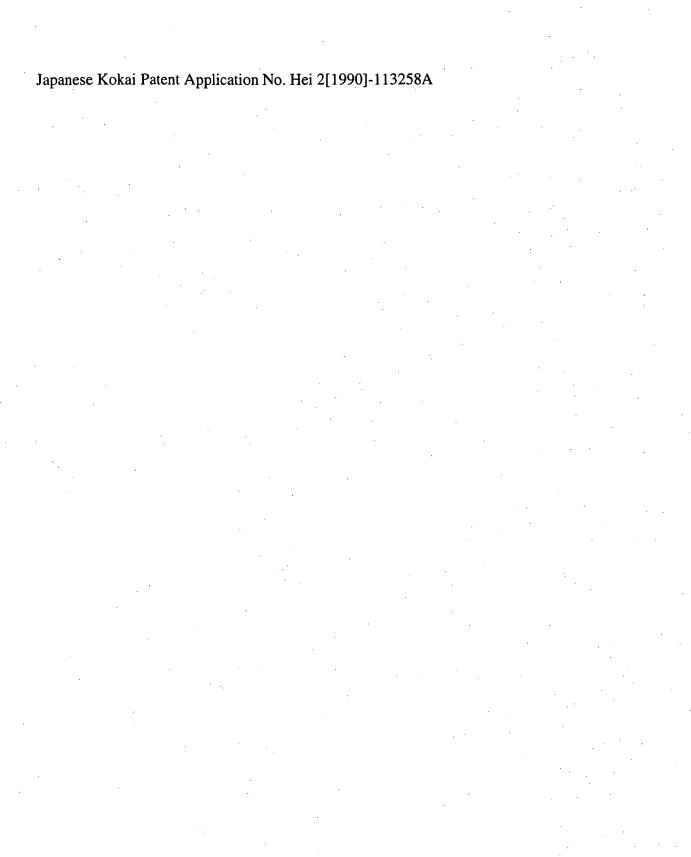


第2回



第3四





JAPANESE PATENT OFFICE PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 2[1990]-113258

Int. Cl⁵:

G 03 G 5/06

Sequence Nos. for Office Use:

6906-2H

Filing No.:

Sho 63[1988]-266720

Filing Date:

October 21, 1988

Publication Date:

April 25, 1990

No. of Claims:

2 (Total of 24 pages)

Examination Request:

Not filed

ELECTROPHOGRAPHIC PHOTOSENSITIVE MATERIAL

Inventors:

Hajime Miyazaki

Canon Inc.

3-30-2 Shimomaruko, Ota-ku,

Tokyo

Shintetsu Go Canon Inc.

3-30-2 Shimomaruko, Ota-ku,

Tokyo

Applicant:

Canon Inc.

3-30-2 Shimomaruko, Ota-ku,

Tokyo

Agent:

Yoshiichi Marushima,

patent attorney

[There are no amendments in this patent]

Claim

1. An electrophotographic photosensitive material, characterized in that in a lamination type electrophotographic photosensitive material having a charge generation layer and a charge

transport layer on a substrate, the charge generation layer contains, as a charge-generating material, a disazo pigment expressed by general formula (1)

(wherein R_1 and R_2 represent alkyl groups, aralkyl groups, aromatic rings, or heterocyclic rings; Ar_1 and Ar_2 represent aromatic rings or heterocyclic rings; X_1 , X_2 , X_3 and X_4 represent hydrogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups, halogen atoms, nitro groups, cyano groups or trifluoromethyl groups, as long as they do not all represent hydrogen atoms; Z represents an oxygen or sulfur atom), and the charge transport layer contains, as the charge-transporting material, a styryl compound expressed by general formula (2)

or general formula (3)

(wherein R₃ and R₄ represent alkyl groups, aralkyl groups, aromatic rings or heterocyclic rings; R₅ and R₆ represent hydrogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups or halogen atoms; Ar₃ represents an aromatic rings or heterocyclic rings; Y represents a single bond, -CH₂-CH₂- or - CH=CH-).

2. Electrophotographic photosensitive material according to Claim 1, wherein the charge-generating material is a disazo pigment expressed by general formula (4)

(wherein R_7 and R_8 represent alkyl groups, aralkyl groups, aromatic rings, alkoxy, halogen atoms, nitro groups, cyano groups or trifluoromethyl groups; R_9 and R_{10} represent hydrogen atoms, alkyl groups, aralkyl groups, aromatic rings, alkoxy groups, halogen atom, cyano or trifluoromethyl; Z_1 , X_1 [sic; Z], X_2 , X_3 and X_4 are the same as those in general formula (1)).

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention relates to an electrophotographic photosensitive material, more specifically to a lamination type electrophotographic photosensitive material having a charge generation layer containing a charge-generating material and a charge transport layer containing a charge-transporting material which receives carriers generated by the charge-generating material and transports them.

Prior art

As the organic photosensitive materials, electrophotographic photosensitive materials having photosensitive layers containing, as the principal component, a charge transfer complex formed from a photoconductive polymer represented by a poly-N-vinylcarbazole and a Lewis acid such as 2,4,7-trinitro-9-fluorenone, etc. have been put to practical use. However, these photosensitive materials are not necessarily satisfactory in terms of sensitivity and durability.

On the other hand, function separation type electrophotographic photosensitive materials, wherein the charge generation function and the charge transport function are allotted to different materials bring about notable improvement in sensitivity and durability, which are drawbacks in conventional organic photosensitive materials. These function separation type photosensitive materials have such advantages that the range of materials available as charge-generating material and charge-transporting material is wide and an electrophotographic photosensitive material having appropriate characteristics can be manufactured relatively easily. The function

separation type is suitable for setting a suitable range of spectral sensitivity for light emitting wavelengths of light sources as the electrophotographic photosensitive materials have been used especially in not only copiers but also in laser printers, LED printers, etc. in recent years.

As the charge-generating material, various azo pigments, phthalocyanine pigments, polycyclic quinone pigments, cyanine pigments, squaric acid dyes, pyrylium salt type pigments, etc. have been known. In azo pigments among them, many structures have been proposed from the viewpoints of strong lightfastness, large charge generating capacity, and easy material synthesis. As disazo pigments similar to the present invention, for example, Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 56[1981]-116040, Sho 57[1982]-182747, Sho 58[1983]-49952, Sho 58[1983]-115447, Sho 59[1984]-72448, Sho 59[1984]-155848, Sho 58[1983]-115445, Sho 58[1983]-115446, and Sho 59[1984]-7365 are already known. The following requirements for azo pigments to be used as the charge-generating material may be mentioned: (i) it should be stable against heat and light, (ii) in the case of those showing the charge generation function in dispersed state, they should easily disperse and the change in dispersion over time should be small, (iii) the charge generation function should not change due to temperature, (iv) the characteristics should not change in repeated use, (v) they should have effective spectral sensitivity with respect to the light source used, and (vi) the charge-transporting material should not be limited. It is most important in practical use that these requirements are, on average, at a satisfactorily high level. Some of the aforementioned known pigments satisfy part of the above requirements, but none satisfy these requirements at a high level.

On the other hand, as the charge-transporting material, hydrazone compounds, pyrazoline compounds, stilbene compounds, triarylmethane compounds, arylamine compounds, etc. are known. The following requirements for these compounds, may be mentioned: (i) they should be stable against light and heat, (ii) they should be stable against ozone generated by corona discharge, NO_x, nitric acid, etc., (iii) they should display a high transport function, and (iv) the miscibility with organic solvent binders should be high.

Combinations of the aforementioned known azo pigments and charge-transporting materials include those in: Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 58[1983]-18636, Sho 57[1982]-204551, Sho 59[1984]-44050, Sho 59[1984]-44051, Sho59-157644, Sho 60[1985]-24549, Sho 60[1985]-24550, Sho 60[1985]-24551, and Sho 60[1985]-24552, etc.

Photosensitive materials of the above combination have low fluctuation in potential in repeated use, but many of them have large drawbacks in image characteristics such as deterioration of image by change of application environment so that they cause problems in practical use.

Problem to be solved by the invention

The purpose of the present invention is to provide electrophotographic photosensitive materials which have high sensitivity, maintain stable potential in repeated use and show stable sensitivity and image characteristics regardless of the application environment (temperature, humidity) in function separation type photosensitive materials having a charge generation layer and a charge transport layer.

In addition, the purpose of the present invention is to provide azo pigments which are easily dispersed to obtain a dispersion showing little change over time.

In addition, the purpose of the present invention is to provide electrophotographic photosensitive materials showing sufficiently high sensitivity against light sources in the region of 600-700 nm.

In addition, the purpose of the present invention is to provide photosensitive materials stable against ozone generated by corona discharge, NO_x, nitric acid, etc.

Means to solve the problems

The present inventors found as a result of their study that a lamination type electrophotographic photosensitive material having a charge generation layer containing a disazo pigment of specific structure and a charge transport layer containing a styryl compound of specific structure solves the aforementioned problem and displays superior electrophotographic characteristics.

Namely, the present invention is an electrophotographic photosensitive material, characterized in that in a lamination type electrophotographic photosensitive material having a charge generation layer and a charge transport layer on a substrate, the charge generation layer contains, as the charge-generating material, a disazo pigment expressed by general formula (1)

and the charge transport layer contains, as the charge-transporting material, a styryl compound expressed by general formula (2)

or general formula (3)

In general formula (1), R_1 and R_2 represent alkyl groups, aralkyl groups, aromatic rings or heterocyclic rings, and concretely alkyl groups such as methyl, propyl, butyl, etc., aralkyl groups such as benzyl, phenethyl, napthylmethyl, etc., aromatic rings such as phenyl, diphenyl, naphthyl, anthryl, etc., and heterocyclic rings such as carbazole, dibenzofuran, benzimidazolone, benzothiazole, thiazole, pyridine, etc. are exemplified.

In addition, these alkyl groups, aralkyl groups, aromatic ring and heterocyclic ring may have substitution groups such as alkyl groups, e.g., methyl, ethyl, propyl, etc., alkoxy groups, e.g. methoxy, ethoxy, propoxy, etc., halogen groups, e.g., fluorine, chlorine, bromine, etc., or nitro groups, cyano groups, trifluoromethyl groups, etc. Ar₁ and Ar₂ represent aromatic rings or heterocyclic rings, and concrete examples of these aromatic rings and heterocyclic rings are the same as above. In addition, these aromatic rings and heterocyclic rings may have substitution

groups, as mentioned above such as, alkyl groups, alkoxy groups, halogen atoms or cyano groups.

 X_1 , X_2 , X_3 and X_4 represent hydrogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups, halogen atoms, nitro groups, cyano groups or trifluoromethyl groups, as long as they do not all represent hydrogen.

Z represents an oxygen or sulfur atom.

 R_3 and R_4 in general formula (2) and general formula (4) represent alkyl groups, aralkyl groups, aromatic rings or heterocyclic rings, concretely represent alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, etc., aralkyl groups such as benzyl, phenetyl, naphthylmethyl, etc., aromatic rings such as phenyl, diphenyl, naphthyl, anthryl, etc. or heterocyclic rings such as pyridyl, quinolyl, thienyl, furyl, etc. In addition, these alkyl groups, aralkyl groups, aromatic rings and heterocyclic rings may have substitution groups, for example, alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, etc., alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, etc., halogen such as fluorine, chlorine, bromine, etc. and nitro groups.

 R_5 and R_6 represent hydrogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups or halogen atoms. Concrete examples of R_5 and R_6 are the same as above. In addition, the alkyl and alkoxy groups may have substitution groups as mentioned above.

Ar₃ represents an aromatic rings or heterocyclic rings, and concretely it represents an aromatic rings such as phenyl, napththyl, etc. or heterocyclic rings such as pyridyl, quinolyl, thienyl, furyl, etc. The aromatic rings and heterocyclic rings may have substitution group. Substitution groups for Ar₃ include alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, etc., alkoxy groups such methoxy, ethoxy, propoxy, etc., halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, etc. or nitro groups.

Y in the general formula (3) represents a single bond, -CH₂CH₂- or -CH=CH-.

Furthermore, the disazo pigment having a structure expressed by general formula (4) among the aforementioned charge-generating materials is especially superior in electrophotographic characteristics.

General formula (4)

In general formula (4), R₇ and R₈ represent hydrogen atoms, alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, etc., aralkyl groups such as benzyl, phenetyl, naphthylmethyl, etc., aromatic rings such as phenyl, naphthyl, anthranyl, etc., alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, etc., halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, etc., nitro groups, cyano groups or trifluoromethyl groups.

R₉ and R₁₀ represent hydrogen atoms, alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, etc., aralkyl groups such as benzyl, phenetyl, naphthylmethyl, etc., aromatic rings such as phenyl, naphthyl, anthranyl, etc., alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, etc., halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, etc., cyano groups or nitro groups. The alkyl groups, aromatic rings, aralkyl groups and alkoxy groups of R₇, R₈, R₉ and R₁₀ may have substitution groups, for example, alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, etc., alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, etc., halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, etc., nitro groups, cyano groups and trifluoromethyl groups.

 Z, X_1, X_2, X_3 , and X_4 have the same meaning as those for general formula (1).

Next, typical examples of charge-generating materials and charge-transporting materials to be used in the present invention are exemplified.

Charge-generating materials

Charge-transporting materials

T-16	© 24 - CH - C	T-20	CH . — — N—— CH
T-16	C 1 - O - CH-O	Ť-21	C . H . S - CH
T-17	с, н, ——————————————————————————————————	T-22	CH , 0 - O N - ON - CH - O
T-18	C 2 H 4 - O - CH - CH	T-23	
T~ 19	CH , O - N - CH - CH	T-24	C * H * Y - ON - CH O
T-25		T-30	C , H . N — CH — CH
T-26	n-C , H , N - CH	T-31	(C)- CH 2 CH (C)
T-27	с, н, »—— сн	T-32	C 1 H • N - O- CH-
T-28	©− сн • У −	T~33	C * H * M — CH
T-29	с.н. х-⊘-сн-	T-34	6-C 4 H 4 N - CH

Hereinafter, the electrophotographic photosensitive material of the present invention is explained using a figure.

Figure 1 shows schematically the layer constitution of an electrophotographic photosensitive material of the present invention.

It is preferred that the charge generation layer 2 containing disazo pigment expressed by general formula (1) contain as much of the aforementioned photoconductive compound as possible to obtain sufficient absorbance and it is made into a thin layer of, for example, 5 μ m or less, preferably 0.01 μ m to 1 μ m in order to shorten the range of generated charge carriers.

The charge generation layer can be formed by dispersing the aforementioned disazo pigment in a suitable binder and coating it on a support or it can be obtained by forming a vapor deposition film using a vacuum vapor deposition device. The binder for forming the charge generation layer by coating can be selected from a wide range of insulating resins, or can be selected from organic photoconductive polymers such as poly(N-vinylcarbazole), polyvinylanthracene, polyvinylpyrene, etc. Preferably, insulating resins such as polyvinylbutyral, polyarylates (condensation polymers of bisphenol A and phthalic acid, etc.), polycarbonate, polyvinylpyridine, cellulose resins, urethane resins, epoxy resins, casein, polyvinyl alcohol,

polypyrrolidone, etc. may be exemplified. The content of resins in the charge generation layer is 80% by weight or less, preferably 40% by weight or less.

Solvents for dissolving these resins vary with the type of resin, and it is preferred to select those which do not dissolve in the charge transport layer or the subbing layer. Concretely, as the organic solvents, alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, etc., ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, etc., amides such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, etc., sulfoxides such as dimethyl sulfoxide, etc., ethers such as tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol monomethyl ether, etc., aliphatic halohydrocarbons such as chloroform, methylene chloride, dichloroethylene, carbon tetrachloride, trichloroethylene, etc., and aromatics such as benzene, toluene, xylene, ligroin, monochlorobenzene, dichlorobenzene, etc. can be used.

Coating can be carried out by using coating processes such as immersion coating, spray coating, Meyer bar coating, blade coating, etc. Drying method of heating after drying at room temperature until tack free is preferred. The drying by heating can be carried out by heating at 30-200°C for 5 min to 2 h stationary or in an air flow.

The charge transport layer 3 is connected electrically to the charge generation layer 2 and has the function of receiving charge carriers injected from the charge generation layer under the presence of an electric field and transporting the charge carriers to the surface. In this case, it is preferred to laminate the charge transport layer 3 on the upper surface of the charge generation layer 2, but the charge transport layer 3 may be laminated on the bottom surface of the charge generation layer 2.

The charge transport layer 3 can be formed by dissolving the aforementioned charge-transporting material in a suitable binder and coating. As resins which may be used as binder, for example, insulating resins such as acrylic resin, polyarylate, polyester, polycarbonate, polystyrene, acrylonitrile-styrene copolymer, acrylonitrile-butadiene copolymer, polyvinylbutyral, polyvinylformal, polysulfone, polyacrylamide, polyamide, chlorinated rubber, etc., or organic photoconductive polymers such as poly(N-vinylcarbazole), polyvinylanthracene, polyvinylpyrene, etc. can be exemplified.

The charge transport layer 3 may not exceed a certain thickness since there is a limit in transport of the charge carriers. The thickness is generally 5-35 μ m and preferably 8-30 μ m. In

the formation of the charge transport layer by coating, a suitable coating process can be used as mentioned above.

The photosensitive material layer 4 having a lamination structure of the charge generation layer 2 and the charge transport layer 3 is formed on an electrically conductive support 1. As the electrically conductive support 1, a support having electric conductivity, for example, aluminum, aluminum alloy, stainless steel, etc. can be used. In additions, plastics having a coating layer formed from aluminum, aluminum alloy, indium oxide, tin oxide, indium oxide-tin oxide alloy, etc. by vacuum vapor deposition, plastic support or metallic support coated with a mixture of electrically conductive particles (for example, carbon black, silver particles, etc.) and a suitable binder, support obtained by impregnating electrically conductive particle in plastic or paper, and plastics containing an electrically conductive polymer can be used.

A subbing layer having a barrier function and adhesion function can be installed between the electric conductive support 1 and the photosensitive material 4. The subbing layer can be formed from casein, polyvinyl alcohol, nitrocellulose, ethylene-acrylic acid copolymer, polyamide (nylon 6, nylon 66, nylon 610, copolymerized nylon, alkoxymethylated nylon, etc.), polyurethane, gelatin, aluminum oxide, etc.

The thickness of the subbing layer is $0.1-5 \mu m$, preferably $0.5-3 \mu m$.

The electrophotographic photosensitive material of the present invention can be utilized not only in electrophotographic copiers but also in other electrophotography application fields such as laser printers, LED printers, liquid crystal printers, laser photoengravings, etc. Its efficiency is especially apparent in LED printers.

Application examples

Hereinafter, the preset invention is explained with application examples.

Application Example 1

A subbing layer of $0.1~\mu m$ was formed from vinyl chloride-maleic anhydride-vinyl acetate copolymer on an aluminum plate.

Then, 5 g of the above illustrated disazo pigment (G-13) were dissolved in a solution obtained by dissolving 2 g of butyral resin (butyralization 63 mol%, number-average molecular weight 20,000) in 95 mL of cyclohexanone and dispersed 20 h in a sand mill. The dispersion was

coated at a dry thickness of $0.5 \mu m$ on the subbing layer with a Meyer bar and dried to form a charge generation layer.

Next, 5 g of the above illustrated styryl compound (T-39) and 5 g of bisphenol Z type polycarbonate resin (viscosity-average molecular weight 30,000) were dissolved in 70 mL of chlorobenzene, and it was coated at a dry thickness of 22 µm on the charge generation layer with a Meyer bar and dried to form a charge transport layer to obtain Photosensitive Material No. 1.

The electrophotographic photosensitive material thus obtained was corona charged to $-5.5 \,\mathrm{kV}$ by the static method using electrostatic copying paper testing device Model SP-428, Kawaguchi Denki, K.K., kept in a dark place for 1 h, and exposed to a halogen lamp with a luminance of 2 lux and its electrification characteristics were examined. As the electrification characteristics, the exposure amount $(E_{1/2})$ necessary for decay of the surface potential (V_0) and potential (V_D) in 1 sec of dark decay of the surface potential to 1/2 was measured.

The results are shown below.

 $V_0: -720 \text{ V}$

 $V_D: -700 \text{ V}$

 $E_{1/2}$: 0.99 lux·sec

Next, the spectral intensity was measured using monochromatic light of light intensity $1 \,\mu\text{W/cm}^2$ as the light source in the electrostatic copying paper testing device. For the sensitivity, the exposure amount $E_{\Delta 500V}$ ($\mu\text{J/cm}^2$) required for the surface potential to reach -200 V in the case of a surface potential (V_D) of -700 V was measured, and

$$E (V.cm^2/\mu J) = 500 (V) / E_{\Delta 500V} (\mu J/cm^2)$$

was calculated plotted with respect to the wavelength in Figure 2.

Furthermore, the photosensitive material was applied to the cylinder of the electrophotographic copying machine provided with a -5.6 kV corona discharger, exposure optical system, developer, transfer charger, charge removing exposure optical system and cleaner, and the image characteristics were examined. In the copying machine, images were obtained on the transfer paper accompanied with driving of the cylinder. The evaluation of the image characteristics using the copier was carried out in three environments of humidity 10% and temperature 5°C, humidity 50% and temperature 18°C, and humidity 80% and temperature 35°C. Complete, satisfactory images of the original were obtained in all environments. It was

found that the photosensitive material showed satisfactory image characteristics without showing spotting, fuziness, etc. even at the 10,000th copy.

Application Example 2

Photosensitive materials were manufactured in the same manner as in Application Example 1 except that disazo pigment (G-13) of Application Example 1 was replaced with disazo dyes G-10, G-11, G-19 and G-14, and their electrification characteristics and spectral sensitivity were measured. The electrification characteristics are shown in Table 1, and the spectral sensitivity is shown in Figure 3.

			ble 1		
实验例	(2) B九体 No.	(3) V27Y類料	Vo (V)	Vp(V)	E% (4 ux · sec)
2	2	G=10	-720	-690	1,34
3	3	G-11	-740	-704	2,11
4	4.	G-14	-700	-650	1,55
5	5	G-19	-700	680	0,90

Key: 1 Application example

- 2 Photosensitive material
- 3 Disazo pigment

Comparative Examples 1 and 2

A photosensitive material as Comparative Example 1 disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 59[1984]-157644 was manufactured in the same manner as in Application Example 1 except that comparative disazo pigment (1) shown below was used, and its electrification characteristics were examined in the same way as in Application Example 1.

Comparative pigment (1)

Furthermore the same evaluation was also conducted on comparative pigment (2) with the following structure.

Comparative pigment (2)

The results are shown in Table 2.

		Ta	ble 2		
(1)	(2)	(3)			
比較例	比较感光体施	比較短到地	V₀ (V)	V _D (V)	E% (lux - sec)
1	ţ.	1	-730	-720	7.06
2	2	2	720	-700	3.90

Key: 1 Comparative example

2 Comparative photosensitive material

3 Comparative pigment

It is understood from Tables 1 and 2 that the photosensitive materials of the present invention have high sensitivity.

Application Examples 6-10

The photosensitive materials of Application Examples 1-5 and Comparative Examples 1, 2 were applied to the cylinder of the electrophotographic copier provided with corona discharger, exposure optical system, developer, transfer charger, charge removing exposure optical system and cleaner. In this copier, images were obtained on transfer paper accompanied with driving of the cylinder. The initial light potential (V_L) and dark potential (V_D) in the copier were set to -200 V and -700 V, respectively, and the fluctuation amounts ΔV_D , ΔV_L of light potential (V_L^{10000}) and dark potential (V_D^{10000}) after using 10,000 times were measured. The results are shown in Table 3. Furthermore, the negative symbol in ΔV_D and ΔV_L shows lowering of potential, and the positive symbol shows rising of potential.

	(1)	(2)	able 3	
ſ	A	感光体验	ΔV _p (V)	ΔV L (V)
.	実施例8	1	-6	+6
	突胎例7	2	-5	0
)	实施例8	3	-10	+7
	爽施例9	4	+5	0
	炎施例 10	5	o	+5
	比較例3	比較感光体1	-50	+60
)	比較例4	比較感光# 25	-30	+60

Key: 1 Example

- 2 Photosensitive material
- 3 Application Example
- 4 Comparative Example
- 5 Comparative photosensitive material

It is seen from Table 3 that the fluctuation in potential in repeated used is low in the photosensitive materials obtained using the disazo pigments of the present invention.

Comparative Examples 5-11

Photosensitive materials were manufactured in the same manner as in Application Examples 1-5 except that a hydrazone compound having the structure shown below, instead of styryl compound (T-39) used in Application Examples 1-5 and Comparative Examples 1 and 2, was used, and their electrification characteristics were measured. In addition, the level potential fluctuation was measured in the same manner as in Application Examples 6-10. The results are shown in Table 4.

	_	•	Table	4			
比較例	(2) 比較感觉 体施	(3) アゾ間料 Ma	ν _ο (V)	ν _ο (V)	(lux-sec)	Δ V _D	Δ V L (V)
5	3	G-13	-700	-630	1.70	20	+15
6	4	G-10	-700	640	2,73	-20	+5
7	5	G-11	690	-650	3.99	-30	+20
8	6	G-14	-730	-660	3.20	-5	+15
9	7	G−19	-700	-640	1,61	-10	+ 20
10	1	比较期料 1	-700	560	10.5	9 0	+80
11	2	比較關料 2	-690	-500	6,25	-60	+100

Key: 1 Comparative Example

- 2 Photoreceptor No.
- 3 Azo pigment No.
- 4 Comparative compound

According to Table 4, photosensitive materials having excellent characteristics can be obtained by combining the styryl compound and disazo pigments of the present invention. Furthermore, it is seen that in the disazo pigments of the present invention, deterioration in characteristics is low even when the charge-transporting material is changed, and the selection range of the charge-transporting material is wide.

Application Example 11

The above-illustrated disazo pigment (G-45) 5 g was mixed with 100 mL of cyclohexanone and dispersed in a ball mill for 10 min. The dispersion was coated at a dry thickness of 0.5 μ m on an aluminum plate to form a carrier-generating layer. Then, 10 g of the above-illustrated charge-transporting material T-60 and 10 g of bisphenol A type polycarbonate resin (viscosity-average molecular weight: 28,000) were dissolved in 70 mL of 1,2-dichloroethane, and the solution was coated at a dry thickness of 18 μ m on the carrier-generating layer to form a carrier-transporting layer to obtain an electrophotographic photosensitive material of the present invention.

The electrophotographic characteristics of the photosensitive material thus obtained were measured. Furthermore, the same measurement was repeated 1000 times. Furthermore, the dispersion used in this application example was allowed to stand for 1 month, and a

photosensitive material was manufactured in the same manner as above and its electrophotographic characteristics were measured. The results are shown in Table 5.

	1	Table 5 2		3	
		1	分散被を	1 ヵ月放置後	
	男」回	第1000 周日	第1回目	第1000部目	(2)
V . (V) -700	-696	-700	-696	
V . (V) -680	-678	-681	-677	
E% (lux -	sec) 1.9	1,9	1.9	1.9	

Key: 1 First time

2 At 100th time

3 After allowing dispersion to stand for 1 month

Comparative Example 12

A comparative photosensitive material was manufactured in the same manner as in Application Example 11 using the following disazo pigment described in Japanese Kokai Patent Application Sho 59[1984]-7365 as the carrier-generating material.

The same measurement as that in Application Example 11 was conducted on this photosensitive material, and the results are shown in Table 6.

	7	Table 6		3	
	(1)	(2)	分散液を	ヵ月放復後	
	# 1 BB	第1000回目	第1回	第1000回目	(2)
Y . (V)	-690	600	-600	-540] .
,ν _α (ν)	650	-580	-590	-600	
E% (lux · sec)	2.5	2.6	4,0	4,1]

Key: 1 First time

- 2 100th time
- After allowing dispersion to stand for 1 month

As is clear from the above results, the carrier-generating material of the comparative examples displays the characteristic even when the dispersing time is short, but the change in dispersion over time is significant, which becomes an obstacle in practical use. The electrophotographic photosensitive materials of the present invention can reveal sufficient characteristics even when the dispersing time is short, moreover the change in dispersion over time is almost negligible. Therefore they are superior in practical use.

Effect of the invention

The improvement of carrier generation efficiency and carrier transport efficiency in the photosensitive material is devised by a combination of disazo pigment and styryl compound according to the present invention and, as a result, electrophotographic photosensitive materials having high sensitivity and superior durability and potential stability can be obtained. In addition, the disazo pigments of the present invention have satisfactory stability in dispersed state and exhibit superior characteristics in practical use. Furthermore, the photosensitive materials of the present invention show high electrophotographic sensitivity in light emitting wavelength regions of LEDs by selecting substitution groups of the azo pigments.

Brief description of the figures

Figure 1 is a drawing showing schematically the layer constitution of an electrophotographic photosensitive material. Figures 2 and 3 show the spectral sensitivity of the application examples.

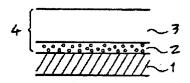


Figure 1

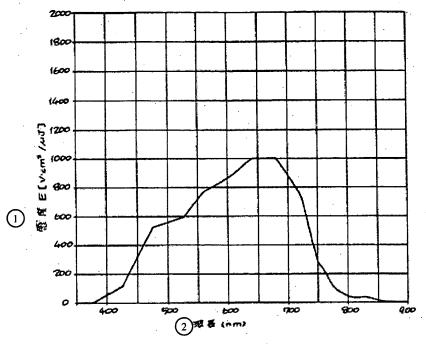


Figure 2

Sensitivity E $(V \cdot cm^2/\mu J)$ Wavelength (nm) Key: 1 2

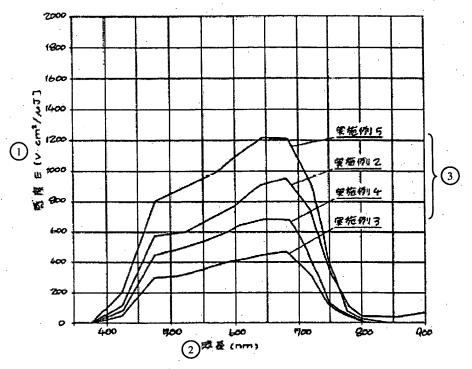


Figure 3

Key:

- Sensitivity E [V.cm²/µJ]
 Wavelength (nm)
 Application Example 2 3

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.